

25 H 511  
(25 H 62)  
(25 H 37)

特 許 庁

特 許 出 願 公 告

# 特 許 公 報

昭38-23476

公告 昭 38.11.4 出願 昭 37.6.8 特願 昭 37-23609

優先権主張 1961.6.9 (アメリカ国)

発 明 者	トーマス、エス、グラ ボウスキイ	アメリカ合衆国ウエスト、ヴァージニア、ヴィエ ナ、セブンス、アヴェニュー 4605
出 願 人	ボルグ、ワナー、 コーポレーション	アメリカ合衆国イリノイズ、クック、カウンティ、 シカゴ 4、サウス、ミシガン、アヴェニュー 200
代 表 者	エツチ、エツチ、ゲ ルバック	
代理人 弁理士	富 田	一 外 1 名

(全 3 頁)

## グラフト共重合体とカプロラクタムの縮重合体との混合 組成物

### 発明の詳細な説明

本発明は、新規且独特な性質を有する合成樹脂、特に建造用成形品に容易に加工され且多くの応用に望ましい総ての物理的性質を具備した合成樹脂混合物に関する。

エブシロン、カプロラクタムの重合体は、建造用成形品の製造に望ましい多くの性質、例えば引張り強さ、伸び、剛さ並に溶剤の存在下での安定性の性質を有している。併し、この重合体は、特に低い温度では衝撃強さが比較的低く、又熱ヒズミ温度は低い。アクリロニトリル、ブタジエン及びスチレンのグラフト共重合体も、多くの建造用成形品に役立つ望ましい多くの物理的性質、例えば室温及びそれ以下の低温、73°F 及び -40°F に於て夫々高い衝撃強さを有し且比較的高い熱ヒズミ温度を有する。これらのグラフト共重合体も亦射出成型技術により加工が困難である。

従つて本発明の目的の一つはアクリロニトリル、ブタジエン、スチレンのグラフト共重合体の射出成型性を改良することであり、他の目的は重合化されたエブシロン・カプロラクタムの衝撃強さを改良することである。更に本発明の他の目的は重合化されたエブシロン・カプロラクタムの高いロードに於ける熱ヒズミ温度を改良することである。本発明の他の目的はグラフト共重合体の引張り強さを改良することである。

これ等の目的は、重合化されたエブシロン・カプロラクタムをシアン化ビニルと芳香族炭化水素のビニル化合物をポリブタジエン若しくはブタジエンとスチレンの共重合体の存在下で重合することによつて生成されるグラフト共重合体と混合することによつて達成される。

先ずカプロラクタム重合体について述べる。

本発明の混合物に使用される重合化されたエブシロン・カプロラクタムは次のような物理的性質を有する。

引張り強さ psi(73°F)	9000
伸び (73°F)	250%
Izod 衝撃強さ (73°F)	2.3
Izod 衝撃強さ (-40°F)	0.7
熱ヒズミ温度°F	
1/2"×1/2"×5" 264 psi 122	
硬 さ (Rスケール)	104

カプロラクタム重合体は、それが390~450°Fの温度で液

状に転位することに基づき、射出成型技術によつて容易に加工される。

次にグラフト共重合体につき述べる。所謂グラフト共重合によつて重合組成物を生成することが近年次第に普通に実施されるようになって来ている。インターナショナル・ユニオン・オブ・ビュア、アンド・アプライド・ケミストリイ IUPAC の命名法に関するレポート [Journal of Polymer Science, Vol 8, 260 頁, (1952) に公表された]を参考にして決定されるように、"graft copolymerization" という用語は、重合し得る単体(又は重合し得る単体の混合物)が、重合条件下で、予め形成された重合体又は共重合体の存在下に於て、反応する如きプロセスを指称するのに採用される。[グラフト共重合体]は高重合体であり、その分子は二つ又は多くの重合部分から成つており又は化学的に結合された異つた成分から成つている。グラフト共重合体は、例えば最初の重合の生成物に他の種類の単体を次いで重合すると共に一定種類の単体を重合することによつて生成される。

本発明の混合組成物の製造に於て使用するのに適したグラフト重合体は、重合条件下で、アクリロニトリル及びスチレンにより夫々例示されるシアン化ビニル及び芳香族炭化水素のビニル化合物の混合物とポリブタジエン・ラテックスとの相互作用によつて調製される。反応混合物の有機部分は、アクリロニトリルとスチレンを合わせて重量で約40~90%及びポリブタジエン(乾燥時で)60~10%から成る。望むべくはアクリロニトリルが3種の有機混合物成分(アクリロニトリル、スチレン、ポリブタジエン)の5~30(重量)%から成り、スチレンが30~80(重量)%、ポリブタジエンが従つて10~60(重量)%から成るのがよい。

本発明を更によく理解するため、次の実施例に於て、本発明の新規な改良された混合物の形成に使用するのに好適な重合体に対する二つの代表的なグラフトの製造を示す。

### 実施例 1

	X	Y
ポリブタジエン	30.0	50
ポリブタジエンと当量の アクリロニトリル	25.0	18
スチレン	45.0	32

	X	Y
過酸化水酸化物	0.75	0.86
水素添加された不均化樹脂のナトリウム塩	2.0	1.96
ピロリン酸ソーダ	0.5	0.25
水酸化ナトリウム	0.15	0.15
縮合されたアルキル・ナフタリン・スルホン酸	0.15	
デキストローズ	1.0	1.0
硫酸第1鉄	0.01	0.011
水 (ポリブタジエン・ラテックス中に存在する水を含む)	160.0	196

処方Xは密封されたガラス反応器の中に導入され、65～85℃に加熱された水溶液中で6時間転回される。この時間の終りに反応は実質的に完了する。形成された共重合物は次のようにして回収される。即ち最終反応混合物を稀釈塩水と硫酸で凝固させ、凝固生成物の一部を造粒させるために95℃に加熱して以後の濾過と洗滌操作を容易にし、次いで濾過し、洗滌し、最後に110℃で一定重量に乾燥する。

処方Yは加圧された水密な反応器中に充填される。反応器は水溶液中に置かれ、約50℃の温度に加熱され、自然圧力下にこの温度で85分の期間維持される。この時間で反応は実質上完了する。

グラフト共重合体Yは次のようにして回収される。最終ラテックスを稀釈塩水と硫酸で凝固させ、凝固生成物の一部を造粒させるために95℃に加熱して以後の濾過と洗滌操

作を容易にし、濾過し、洗滌し、最後に110℃で一定量に乾燥する。

以上の如く生成されたグラフト共重合体の物理的性質は下表に示される。

グラフト共重合体	X	Y
Izod 衝撃強さ -73°F		
ft, lb/inch ノッチ 1/8"	8.5	6.9
Izod 衝撃強さ -40°F		
ft, lb/inch ノッチ 1/8"	2.6	7.3
引張り強さ, psi 73°F	5100	2700
引張り伸び 73°F	25%	155%
ヒズミ温度°F		
1/2"×1/2"×5" 264 psi の外	192	170
ロックウェル硬さ R	87	25

#### 実施例 2

グラフト共重合体Xを種々の重量配合比に於て重合エプシロン・カプロラクタムと混合する。混合物を作るに当り、グラフト共重合体とカプロラクタム重合体を1.5(重量)部のアクラワックス(Glyco Products, Inc. から販売されているステリンアミド)と混合し、この混合物を押出機中に供給し、400°Fの温度で押出し、(押出し温度はカプロラクタムの融点以上でなければならない)、シートにし、球形にする。この丸めた球は450°Fで射出成型され物理試験の試料とされる。各々の構成要素重合体の量と各混合物の物理的性質を次の表に示す。

第 1 表

試 例	A	B	C	D
エプシロン・カプロラクタム 5 重合体	5	10	30	50
グラフト共重合体 X	95	90	70	50
引張り強さ psi 73°F	4700	4800	5100	6500
伸 び 73°F	35%	35%	165%	205%
Izod 衝撃強さ 73°F ft lb/inch. ノッチ 1/8"	6.3	6.8	2.3	2.0
Izod 衝撃強さ -40°F ft lb/inch. ノッチ 1/8"	1.7	1.5	1.4	1.2
熱ヒズミ温度°F 1/2"×1/2"×5" 264 psi	182	180	171	162
硬 さ(Rスケール)	89	89	95	82

#### 実施例 3

前述の如く生成されたグラフト共重合体の70(重量)部を30(重量)部のエプシロン・カプロラクタム重合体と混合する。混合物を作るには実施例2の方法に従う。その結果得られた混合物は次のような物理的性質を有する。

第 2 表

引張り強さ psi 73°F	3900
伸 び 73°F	185%
Izod 衝撃強さ 73°F	
ft lb/inch. ノッチ 1/8"	5.9
Izod 衝撃強さ -40°F	
ft lb/inch. ノッチ 1/8"	1.8
熱ヒズミ温度°F	
1/2"×1/2"×5" 264 psi	141

硬 さ(Rスケール)

56

本発明によつて製造された混合物は附加成分、例えば顔料、充填剤等を含有してもよく、これ等成分は属々樹脂中にまぜられており、しかも良く知られた方法で普通に行われている樹脂混合物にまぜられている。

本発明の混合物は重量で5～95部のカプロラクタム重合体とそれに応じた95～5部のグラフト重合体を結合したものであるが、望まじく、範囲は各重合体が重量で略50部ずつであるものである。

本発明から得られる附加的な利点は、混合物が重量で30部だけのカプロラクタム重合体を含有するときには組成物は通常グラフト共重合体成分を溶解するような溶剤例えばメチル・エチル・ケトン、メチル・イソブチル・ケトン等のよ

うな溶剤に實際上不溶性であり且影響されないということである。又混合物はグラフト共重合体単独よりも非常に大きい耐浸蝕性を有する。

本発明の混合要素であるグラフト共重合体の調製に於ては、スチレンは一部若しくは全部がアルファ・メチル・スチレン、ビニルトルエン並にアルファ・メチル・ビニルトルエン（二つ又はそれ以上の炭化水素の混合物を包含している）で置換されてもよい。同じく、アクリロニトリルは一部若しくは全部をメタクリロニトリル及びエタクリロニトリルのような別のシアン化アルケン化合物で置換できる。

本発明の混合物は、衝撃と過激な加熱又は冷却を受けや

すいような成型商品例えばラジオやテレビジョンのキャビネット、パイプ、トランク、産業用並にスポーツ用のヘルメットその他類似商品の製作に非常に有用である。

本発明を或る特定な詳細と実例に関して記述してきたがこれ等詳細と実例は単に例証を示したに過ぎず、特許請求の範囲に於ける本発明の精神又は範囲はこれに限定されるものではない。

#### 特 許 請 求 の 範 囲

1 エプシロン・カプロラクタム重合体 a と、ポリブタジエン 1 並にシアン化ビニル及び芳香族炭化水素のビニル化合物の混合物 2 から成るグラフト共重合体 b との混合物から成る組成物。

(2-1164)

公告番号	分類	箇所	誤	正
昭 38-23196	30 F 372 (30 F 922) (16 E 33)	本文第 2 頁左段 第 4 行	組合剤	縮合剤
〃	〃	〃第 4 頁上部構造式	$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ \text{HS}-\text{P}-\text{OR}_1 \\    \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ \text{HS}-\text{P}-\text{OR}_1 \\   \\ \text{R} \end{array}$
昭 38-23348	26 D 5	本文第 1 頁右段 下より 3 行目	V は	X は
〃	〃	本文第 7 頁左段 〃 9 行目	8.91 g	0.91 g
〃	〃	〃 右段第 10 行	組合わせに、	組合わせは、
昭 38-23476	25 H 511 (25 H 62) (25 H 37)	本文第 2 頁第 1 表 1 中	5 重合体	重合体
〃	〃	〃	73℃	73°F
昭 38-24727	25 M 11	本文第 1 頁左段 下より 2 行目	1 ポバン法	ノポバン法

BEST AVAILABLE COPY